

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

1 / 2 WPIL - ©Thomson Derwent  
 AN - 1976-90769X [49]  
 TI - Polyurethane-polyurea foam gels from polyethers - with water as chain extender giving stable acid or neutral gels of low density, avoiding use of amines  
 DC - A25  
 PA - (FARB ) BAYER AG  
 NP - 2  
 NC - 1  
 PN - DE2521277 A 19761125 DW1976-49 \*  
 DE2521277 C 19840816 DW1984-34  
 PR - 1975DE-2521277 19750513  
 AB - DE2521277 A

Polyurethane-polyurea foam gels are prepd. by reaction of (a) a pre-polymer contg. NCO groups which is the reaction prod. of an OH-contg. polyether with >40 wt. % ethylene oxide units, with polyisocyanates, at a ratio of NCO/OH >1, with (b) water as chain-extender, in water and/or alcohols as reaction medium. (Hydro)gels with acid to neutral pH can be prepd., whilst with known processes using a mines as chain-extenders only basic gels can be obtd. The gels have lower density than those obtd. by heating in air. The reaction time is relatively long, but can be shortened by addn. of catalysts; adequate time is available for processing the gel, e.g. charing it into moulds. The gels are physiologically more acceptable, because of the absence of amines. The amt. of water is not critical, whereas the amt. of amine must be accurately metered. The gels are stable and no phase sepn. can be seen after long periods of storage.

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/10

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 25 21 277 A 1

11

# Offenlegungsschrift 25 21 277

21

Aktenzeichen: P 25 21 277.5

22

Anmeldetag: 13. 5. 75

43

Offenlegungstag: 25. 11. 78

30

Unionspriorität:

82 83 31

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von  
Polyurethan-Polyharnstoff-Schaumgelen

71

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder: Schäpel, Dietmar, Dr., 5000 Köln; Dahm, Manfred, Dr.,  
5674 Bergisch-Neukirchen

2521277

Zentralb. reich  
Patente, Marken  
und Lizenzen

509 Leverkusen. Bayerwerk

St/Lz  
12. Mai 1975

## Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyharnstoff- Schaumgelen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung neuartiger stabiler Wasser- und/oder alkoholhaltiger Polyurethanharnstoff-Schaumgele. Die Gele können bis zu 95 Gew.% an Wasser bzw. Alkohol enthalten, wobei unter Umständen eine Verdampfung dieses eingeschlossenen Lösungsmittels an der Luft ganz oder teilweise vermieden werden kann.

Es ist grundsätzlich bekannt, Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere herzustellen. Man setzt hierzu Polyisocyanate bzw. Reaktionsprodukte von Polyolen und überschüssigen Polyisocyanaten mit polyfunktionellen Aminen oder mit Wasser um. Während im ersten Falle, abhängig von chemischer Natur und Menge der eingesetzten Ausgangskomponenten, harte bis elastische kompakte Massen erhalten werden, entstehen bei der Kettenverlängerung mit Wasser und gleichzeitiger Anwesenheit gewisser Zusatzstoffe, wie Katalysatoren oder Schaumstabilisatoren, Schaumstoffe, die im allgemeinen Sprachgebrauch als Polyurethan-Schaumstoffe bezeichnet werden. Die Herstellung dieser Materialien, auch unter technischen Bedingungen, ist wohlbekannt und in zahlreichen Publikationen niedergelegt, z.B. in R. Vieweg, A. Höchtlen, Kunststoff-Handbuch Bd. VII, Polyurethane, Hanser-Verlag München, 1966.

Le A 16 386

- 1 -

609848/0796

ORIGINAL INSPECTED

Die Herstellung der Polyurethan-Polyharnstoff-Polymeren erfolgt meistens so, dass die einzelnen Komponenten in Abwesenheit von Lösungsmitteln miteinander vermischt werden.

Bei einigen technischen Prozessen, beispielsweise der Herstellung von bestimmten Elastomer-Beschichtungen oder von elastischen Fasern, wird die Umsetzung auch in Lösungsmitteln durchgeführt, die gegenüber den Isocyanatgruppen inert sind, z.B. Dimethylformamid. Gemäß der Lehre der amerikanischen Patentschrift 3.547.150 werden durch Umsetzung von Polyaryl-Polyalkylen-Polyisocyanaten mit bestimmten Polyolgemischen in inerten organischen Lösungsmitteln, in denen das entstehende Polymere im wesentlichen unlöslich ist, Polyurethane erhalten, die eine poröse Struktur besitzen. Während ihrer Bildung, die nach etwa 8-30 Minuten abgeschlossen ist, wird dabei ein sehr instabiler Gelzustand durchlaufen, der dadurch zu erkennen ist, daß die klare Lösung ein opakes Aussehen erhält.

Ähnliche Verfahren zur Herstellung mikroporöser Formkörper durch Isocyanat-Polyadditionsreaktionen in schlechten Lösungsmitteln werden auch in der DOS 1 694 230, dem US-Patent 3 582 396, dem US-Patent 3 681 125 und der DOS 1 769 089 beschrieben.

Aus der DOS 2 347 299 ist es weiterhin bekannt, stabile Polyurethan-Polyharnstoff-Gele dadurch herzustellen, daß man Isocyanatgruppen enthaltende Präpolymere aus Polyäthern mit mehr als 40 Gew.% Äthylenoxid-Einheiten in Wasser oder Alkoholen mit Di- oder Polyaminen als Kettenverlängerungsmitteln umsetzt.

-3-

Der Ausdruck G 1 sollte nachstehend mehr die physikalische Beschaffenheit des Gelee- oder Gallerte-artigen Endproduktes beschreiben als den exakten polymerphysikalischen Aufbau entsprechend den heutigen Ansichten der Kolloidchemie über diesen Zustand wiedergeben. Dabei soll aber nicht ausgeschlossen werden, daß die neuartigen Gele in manchen Fällen den gleichen homogenen Aufbau besitzen, wie man ihn heute den Gelen allgemein zuschreibt, d.h. daß durch Wasser oder Alkohole gequollene, mehr oder weniger stark verzweigte Polymernetzwerke aus den Polyurethan-Polyharnstoffen vorliegen.

Als Schaumgele werden solche Materialien gelartiger Konsistenz bezeichnet, die Luft oder andere Gase als disperse Phase enthalten. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Struktur sowohl von Schäumen im kolloidchemischen Sinn als auch von den Schaumstoffen. Schäume sind definitionsgemäß Dispersionen von relativ grossen Gasvolumina in einem relativ kleinen Flüssigkeitsvolumen. Unter Schaumstoffen sind nach DIN 7726 Zweiphasensysteme zu verstehen, bei denen ein Gas in einer kontinuierlichen festen Matrix dispergiert ist; das Beiwort 'Stoff' soll dabei auf den Werkstoffcharakter des zelligen Materials hinweisen. Im Gegensatz zum Schaum (homogene Phase flüssig) und Schaumstoff (homogene Phase fest) liegt bei dem Schaumgel die 'homogene' Phase somit in einem kolloidchemischen Sonderzustand vor, dem des Gels.

Die Gele nach DOS 2 347 299 können durch Einschlagen von Luft auch in eine Schaumgelform überführt werden; sie weisen aber insbesondere die folgenden Nachteile auf:

- a) wegen der Verwendung von Aminen als Vernetzungsmittel können nur Gele mit basischem pH-Wert erhalten werden;

-4-

- b) das Rückhaltevermögen für das Dispersionsmittel ist gering;
- c) das Raumgewicht ( $\text{kg/m}^3$ ) der Materialien ist hoch;
- d) die Reaktionszeiten sind relativ kurz.

Es wurde nun gefunden, daß man Gele in schaumartiger Form herstellen kann, die die beschriebenen Nachteile nicht haben, wenn man die Umsetzung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren in den Dispersionsmitteln Wasser und/oder Alkohol so durchführt, daß die Isocyanatgruppen mit einem Teil des Wassers unter Bildung von Kohlendioxid und unter Ausbildung einer vernetzten Struktur reagieren, wobei diese Umsetzung ggf. in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyharnstoff-Schaumgelen durch Umsetzung von Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren mit Wasser als Kettenverlängerungsmittel in Wasser und/oder Alkoholen als Reaktionsmedium, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Isocyanatgruppen aufweisende Präpolymere Umsetzungsprodukte aus Hydroxylgruppen enthaltenden Polyäthern mit mehr als 40 Gew.% Äthylenoxid-Einheiten mit einem Überschuß an Polyisocyanaten verwendet.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise hat verschiedene Vorteile gegenüber der bisher bekannten. So ist es möglich, Gele, insbesondere Hydrogele, mit einem pH-Wert im Bereich sauer bis neutral einzustellen. Im Falle der Verwendung von Aminen als Kettenverlängerungsmittel gelingt es nur, Gele mit basischem pH-Wert herzustellen.

Le A 16 386

- 4 -

609848/0796

- 5 -

Durch die in-situ-Erzeugung des Treibgases Kohlendioxid - auf Grund der Reaktion der Isocyanatgruppen mit dem Wasser - werden Schaumgele mit geringeren Raumgewichten erhalten, als sie durch Einschlagen von Luft herstellbar sind.

Die Schaumstruktur der erfindungsgemäß hergestellten Gele bewirkt, insbesondere wenn sie durch entsprechende Maßnahmen feinporös eingestellt wird, ein höheres Rückhaltevermögen für das Dispersionsmittel. Das in den gelförmigen Zellstegen eingelagerte Wasser bzw. der Alkohol werden dann weniger schnell an die Umgebung abgegeben.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Reaktionszeiten im allgemeinen sehr lang sind, aber durch Katalysatoren beliebig verkürzt werden können. Somit steht immer eine ausreichend lange Zeit zur Verfügung, während der das Schaumgel manipuliert, d.h. z.B. in Formen eingefüllt werden kann.

Weiterhin ist es von Vorteil, daß die physiologischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Gele günstiger sind als jener, die durch Aminkettenverlängerung erhalten wurden. Wie bekannt ist, führen zahlreiche Amine zu Hautverätzungen, weshalb in diesem Fall besondere Schutzmassnahmen ergriffen werden müssen.

Die technische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gestaltet sich ebenfalls einfacher, da einmal eine sehr reaktive Komponente (Amine) weniger dosiert und gefördert werden muß und andererseits die Wassermenge unkritisch ist, da das gegenüber den Isocyanatgruppen überschüssige Wasser in das Gelgerüst eingelagert wird. Infolge der Abwesenheit der Aminvernetzer braucht der Gelansatz auch weniger intensiv emulgiert zu werden.



-6-

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das Wasser also eine Doppelfunktion erfüllen. Es ist in jedem Falle das Kettenverlängerungsmittel und kann außerdem noch die Rolle des Dispersionsmittels übernehmen. Der erste Fall liegt vor bei den nicht-wäßrigen Schaumgelen, der letztere bei den reinen oder stark wasserhaltigen Hydrogelen. Unter nicht-wäßrigen Schaumgelen werden im folgenden diejenigen verstanden, die als Dispersionsmittel Alkohole bzw. Glykole enthalten.

Entsprechend der Art des herzustellenden Gels wird auch die einzusetzende Wassermenge variieren. Für die Bildung der Schaumgele werden im wesentlichen stöchiometrische Mengen an Präpolymeren und Wasser benötigt. Bei der technischen Durchführung des Verfahrens hat es sich aber, um eine geeignete Verweilzeit in den Mischaggregaten zu erreichen, als vorteilhaft erwiesen, mit einem Überschuß an Wasser zu arbeiten, d.h. bei einem  $H_2O/NCO$ -Verhältnis größer als 1, vorzugsweise zwischen 1 und 1,2.

Bei der Bildung der Schaumgele ist die maximal einsetzbare Menge an Wasser und/oder Alkohol in weiten Grenzen variabel und nicht kritisch. Bezogen auf die Gesamtmasse des Schaumgels kann das Gewicht von Alkohol und/oder Wasser bis zu 95% betragen. Durch das Mengenverhältnis zwischen Polymeren und Dispersionsmitteln werden aber die Eigenschaften der erhaltenen Schaumgele stark beeinflusst. Im allgemeinen werden die Schaumgele mit zunehmendem Polymeranteil stabiler und härter und mit abnehmendem Polymergehalt bis zur Grenze von etwa 5 Gew.% hin weicher und weniger strukturfest.

Das Präpolymere aus Äthylenoxid-reichen Polyäthern und höherfunktionellen Polyisocyanaten, das endständig noch freie Isocyanatgruppen enthält, wird durch Umsetzung der entsprechen-

- 7 -

den Polyäther mit einer überschüssigen Menge an Polyisocyanat, also bei einem NCO/OH-V rhältnis größer als 1, vorzugsweis 1,5-20, besonders bevorzugt 2-10, hergestellt.

Das für die Durchführung des Verfahrens optimale Verhältnis hängt jeweils ab von dem Molekulargewicht, der Funktionalität und dem Aufbau des Polyäthers. Im allgemeinen sollen die Isocyanatgehalte der Präpolymeren zwischen 2 und 20 Gew.%, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Gew.%, liegen.

Die Herstellung der Schaumgele kann auf verschiedene Art erfolgen. So ist es möglich, alle Komponenten, d.h. das Präpolymere, das Dispersionsmittel, also Wasser und/oder Alkohol, und das Kettenverlängerungsmittel, also Wasser, in einem Schuß zusammenzugeben. Bei der Herstellung nicht-wäßriger Schaumgele oder von Gelen mit geringem Wassergehalt ist es auch möglich, zunächst eine Lösung des Präpolymeren in Alkohol herzustellen und diese dann entweder mit reinem Wasser oder mit wäßrigem Alkohol zu vermischen. In jedem Falle tritt nach mehr oder weniger kurzer Zeit die Gelbildung ein.

Durch eine intensive Vermischung der Ausgangskomponenten wird die Gelbildung erleichtert und die Qualität der Schaumgele verbessert. Die Vermischung kann im einfachsten Falle in einer Zone erhöhter Turbulenz, die durch eine mechanische Rührvorrichtung hervorgerufen wird, erfolgen. Bessere Ergebnisse werden erhalten bei Verwendung schnell laufender Mischaggregate, beispielsweise von Kreiselhomogenisiermaschinen oder von Rührwerksmischkammern literaturbekannter bzw. handelsüblicher Polyurethan-Verschäumungsmaschinen. Eine intensive Vermischung läßt sich aber auch durch Verwendung der Mischvorrichtungen von Polyurethan-Verschäumungsmaschinen erreichen, bei denen die Vermischung durch Gegenstrominjektion erfolgt.

- 8 -

Geeignete Dispersionsmittel sind neben Wasser ggf. verzweigte (cyclo)-aliphatische Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, Äthylenglykol, Butanol, Glyzerin, Diäthylenglykol oder Trimethylolpropan.

Es ist besonders überraschend, daß die erfindungsgemäßen Gele außerordentlich stabil sind. Auch nach längerer Lagerung tritt keine sichtbare Phasentrennung auf, die sich z.B. durch eine Trübung des Materials bemerkbar machen würde. Das Dispersionsmittel ist im Gel sehr fest gebunden.

Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren sind mindestens 2 aktive Wasserstoffatome aufweisende Polyäther mit einem Molekulargewicht von 500 - 10.000, vorzugsweise 2000 - 8000, die mindestens 40 Gew.% an Äthylenoxidgruppen enthalten. Derartige Polyäther werden durch Umsetzung von Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie z.B. Polyalkoholen, mit Äthylenoxid und ggf. Alkylenoxiden wie Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin oder Gemischen dieser Alkylenoxide hergestellt..

Geeignete Polyalkohole und Phenole sind z.B. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,2, Butin-2-diol-1,4, Glyzerin, Butandiol-2,4, Hexantriol-1,3,6, Trimethylolpropan, Resorcin, Hydrochinon, 4,6-Di-tert.-Butylbrenzkatechin, 3-Hydroxy-2-naphthol, 6,7-Dihydroxy-1-naphthol, 2,5-Dihydroxy-1-naphthol, 2,2-Bis(p-Hydroxyphenyl)-propan, Bis-(p-hydroxyphenyl)-methan und  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$ , -Tris-(hydroxyphenyl)-alkane wie z.B. 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-äthan oder 1,1,3-Tris-(hydroxyphenyl)-propan.

- 9 -

Andere geeignete Polyäther sind die 1,2-Alkylnoxid-Derivate von aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Polyaminen, wie z.B. Ammoniak, Methylamin, Äthylendiamin, N,N-Dimethyläthylendiamin, Tetra- oder Hexamethylendiamin, Diäthylentriamin, Äthanolamin, Diäthanolamin, Oleyldiäthanolamin, Methyläthanolamin, Triäthanolamin, Aminoäthylpiperazin, o-, m- und p-Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Diamino-p-xylol und mehrkernigen und kondensierten aromatischen Polyaminen, wie 1,4-Naphthylendiamin, 1,5-Naphthylendiamin, Benzidin, Toluidin, 2,2'-Dichlor-4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1-Fluorenamin, 1,4-Anthradiamin, 9,10-Diamino-phenantren oder 4,4'-Diaminoazobenzol. Als Startmoleküle der Polyäther kommen auch harzartige Materialien des Phenol- und Resoltyps in Frage.

Alle diese Polyäther werden unter Mitverwendung von Äthylenoxid aufgebaut, wobei mindestens 40% der Alkylenoxidgruppen Äthylenoxid sein sollten.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten kommen weiterhin aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W.Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (DAS 1,202,785), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder 1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren,

- 10 -

Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4', 4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1.157.601 beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1.092.007 beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3.492.330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der britischen Patentschrift 994.890, der belgischen Patentschrift 761.626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7.102.524, Isocyanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den deutschen Patentschriften 1.022.789, 1.222.067 und 1.027.394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1.929.034 und 2.004.048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 752.261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3.394.164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der deutschen Patentschrift 1.230.778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1.101.394, in der britischen Patentschrift 889.050 und in der französischen Patentschrift 7.017.514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 723.640 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den britischen Patentschriften 956.474 und 1.072.956, in der amerikanischen Patentschrift 3.567.763 und in der deutschen Patentschrift 1.231.688 genannt werden oder Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1.072.385.

- 11 -

Die Geschwindigkeit der Gelbildung und damit auch die Bildung des Schaumgels hängt von verschiedenen Parametern ab. Besonders wichtig sind dabei die Art des für die Herstellung des Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren verwendeten Isocyanats, der Isocyanatgehalt des Präpolymeren selbst und der Anteil des Präpolymeren im fertigen Schaumgel. Normalerweise liegt die Reaktionszeit zwischen 0,5 und 1 Minute. Sie kann durch Katalyse sehr stark verkürzt werden, auf Zeiten bis zu einer Sekunde und weniger.

Zur Katalyse der Umsetzung haben sich besonders gut bewährt geringe Mengen an organischen und anorganischen Säuren, an anorganischen wasserlöslichen Salzen und katalytische Mengen an Basen und basisch reagierenden Verbindungen, wie Natriumacetat oder Natriumphenolat. In vielen Fällen empfiehlt es sich auch, die Temperatur bei der die Umsetzung stattfindet, zu erhöhen. Schon geringe Temperaturerhöhungen haben starke Reaktionszeitverkürzungen zur Folge.

Bei der Herstellung der Schaumgele können auch in erheblichem Umfange (bis zu etwa 50 Volumen-%) die verschiedenartigsten Füllstoffe zugesetzt werden, wie Silikate, die verschiedensten Kieselsäuretypen, Kieselsole, Aluminiumoxide, die Zinnoxide, Antimontrioxid, Titandioxid, Graphit und graphitierte Kohle, Ruß, Retortenkohle, Flugsand, pulverige Zementarten, die verschiedensten anorganischen und organischen Farbstoffpigmente, z.B. Eisenoxidpigmente, Bleichromat, Bleioxid und Mennige.

Als Füllstoffe lassen sich auch kurze oder lange Fasern aus Natur- oder Synthesematerialien wie etwa Zellstoffmehl verwenden. Es ist auch möglich, bei der Herstellung der Schaum-

- 12 -

gele Seifen, T nside, Pflanzennährstoffe, Salze, Düngemittel 1 oder wäßrige Lösungen and rer natürlicher oder synthetischer Polymerer zuzusetzen.

Bei der Herstellung der Schaumgele ist es auch möglich, während oder vor der Reaktion noch eine gasförmige Komponente zuzuführen, die vor dem Einsetzen des chemischen Treibvorgangs schon zu einer erheblichen Volumenexpansion des Gemisches führt. Es entstehen so Schaumgele mit besonders niedrigem Raumgewicht.

Das Verfahren läßt sich unter Verwendung der oben beschriebenen Mischeinrichtungen sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführen.

Die erhaltenen Schaumgele können für die verschiedenartigsten Zwecke eingesetzt werden. So lassen sie sich auf Grund ihrer hohen Elastizität als Polsterelemente oder stoßabwendende Teile verwenden, Wassergele als Substrate für Hydrokulturen. Ferner sind sie ausgezeichnete Bindemittel für feste und faserige Füllstoffe. Schaum-Hydrogele sind z.B. ausgezeichnete flammfeste Isolationsmaterialien.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren. Wenn nicht anders vermerkt, sind Zahlenangaben als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprocente zu verstehen.

Beispiel 1

## a) Herstellung des Präpolymeren:

687 Gewichtsteile eines Polyäthers auf der Basis von Glycerin mit einer Hydroxyszahl von 28, hergestellt aus 60 Gewichtsteilen Äthylenoxid und 40 Gewichtsteilen Propylenoxid, werden in einem Reaktionsgefäß zusammen mit 113 Gewichtsteiler Toluylendiisocyanat (80 % 2,4- und 20 % 2,6-Isomeres) unter Rühren innerhalb von 30 Minuten auf 120°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden gerührt. Das erhaltene Präpolymere hat einen Isocyanatgehalt von 4,6 % und eine Viskosität von 6300 Centipoise bei 20°C.

## b) Herstellung des Schaumgels:

Zu 120 Gewichtsteilen destilliertem Wasser werden 15 Gewichtsteile des unter a) beschriebenen Präpolymeren innerhalb von 3 Sekunden unter mechanischem Rühren (Rührgeschwindigkeit 1200 Umdrehungen/Minute) zugegeben. Nach 80 Sekunden Rührzeit setzt die Reaktion unter schwachem Aufschäumen ein (Startzeit). Die Abbindezeit beträgt 140 Sekunden. Nach 10 Minuten ist die Treibreaktion beendet. Vor Reaktionsbeginn beträgt die Rohdichte infolge der Einrührung von Luft 570 kg/m<sup>3</sup>. Nach 10 Minuten hat das Schaumgel eine Rohdichte von 450 kg/m<sup>3</sup>, die sich infolge eines Schrumpfvorganges innerhalb von 24 Stunden, in denen sich das Gel in einer wasserdampfdichten Verpackung befindet, auf 560 kg/m<sup>3</sup> erhöht.



Beispiel 2

In eine Lösung aus

120 Gewichtsteilen Wasser,  
0,03 Gewichtsteilen Kaliumnitrat,  
0,02 Gewichtsteilen Kaliumdihydrogenphosphat

werden unter mechanischem Rühren (1200 Umdrehungen/Minute)  
15 Gewichtsteile des in Beispiel 1a) beschriebenen Präpolymers  
zugegeben.

Nach einer Mischzeit von 70 Sekunden beginnt die Reaktion.  
Die Abbindezeit beträgt 120 Sekunden. Nach 6 Minuten ist der  
Aufschäumungsprozeß beendet.

Die Rohdichten betragen:

bei Reaktionsbeginn	570 kg/m <sup>3</sup> ,
bei Reaktionsende	490 kg/m <sup>3</sup> ,
nach 24 Stunden	540 kg/m <sup>3</sup> .

Beispiel 3

Die Herstellung des Gels erfolgt wie in Beispiel 1b), zusätzlich  
werden jedoch 0,2 Gewichtsteile Natriumhydroxyd im Dispersions-  
mittel Wasser gelöst.

Folgende Zeiten werden gemessen, gerechnet ab Vermischungsbeginn:

Startzeit	40 Sekunden,
Abbindezeit	45 Sekunden,
Schäumzeit	180 Sekunden.

Die Rohdichten betragen:

vor der Reaktion	740 kg/m <sup>3</sup> ,
nach der Schäumzeit	670 kg/m <sup>3</sup> ,
nach 24 Stunden	680 kg/m <sup>3</sup> .

Beispiel 4

Bei der Mitverwendung von leicht flüchtigen Treibmitteln sind stark nachschrumpfende Schaumgele herstellbar.

Man verfährt genau wie in Beispiel 1b) beschrieben, verwendet jedoch Wasser mit einer Temperatur von 25°C und dispergiert darin direkt vor der Gelherstellung 15 Gewichtsteile Monofluortrichlormethan.

Ab Vermischungsbeginn werden folgende Zeiten gemessen:

Vermischungszeit	0,5 Minuten,
Startzeit	1,3 Minuten,
Abbindezeit	3,5 Minuten,
Schäumzeit	8 Minuten.

Die Rohdichten betragen:

beim Reaktionsbeginn	445 kg/m <sup>3</sup> ,
beim Schäumende	220 kg/m <sup>3</sup> ,
nach 24 Stunden Lagerung in zuge-	
schweißter Polyäthylenfolie	500 kg/m <sup>3</sup> .

Beispiel 5

Man verfährt genau wie in Beispiel 1b), setzt dem Wasser jedoch 0,1 Gewichtsteile wasserfreie Essigsäure hinzu.

Die Reaktionszeiten ab Vermischungsbeginn betragen:

Startzeit	80 Sekunden,
Abbindezeit	120 Sekunden,
Schäumzeit	6 Minuten.

- 16 -

Die Rohdichten betragen:

beim Reaktionsbeginn	570 kg/m <sup>3</sup> ,
beim Schäumende	480 kg/m <sup>3</sup> ,
nach 24 Stunden	590 kg/m <sup>3</sup> .

#### Beispiel 6

Man verfährt genau wie in Beispiel 1b), setzt jedoch als Dispersionsmittel und zugleich Reaktionspartner ein Gemisch aus 100 Gewichtsteilen Wasser und 20 Gewichtsteilen 1,2-Dihydroxyäthan ein.

Reaktionszeiten nach Vermischungsbeginn:

Startzeit	95 Sekunden,
Abbindezeit	140 Sekunden,
Schäumzeit	5 Minuten.

Die Rohdichten betragen:

beim Reaktionsbeginn	590 kg/m <sup>3</sup> ,
beim Schäumende	525 kg/m <sup>3</sup> ,
nach 24 Stunden	550 kg/m <sup>3</sup> .

#### Beispiel 7

Man verfährt genau wie in Beispiel 1b), verwendet jedoch statt Wasser allein eine wässrige Dispersion aus 120 Gewichtsteilen Wasser und 20 Gewichtsteilen Titandioxid-Pulver als Reaktionsmedium.

- 17 -

Die Zeiten, gerechnet ab Vermischungsbeginn, betragen:

Startzeit	90 Sekunden,
Abbindezeit	140 Sekunden,
Schäumzeit	6 Minuten.

Die Rohdichten betragen:

beim Reaktionsbeginn	665 kg/m <sup>3</sup> ,
beim Schäumende	570 kg/m <sup>3</sup> ,
nach 24 Stunden	655 kg/m <sup>3</sup> .

#### Beispiel 8

Man verfährt genau wie in Beispiel 1b), die Rührgeschwindigkeit wird jedoch von 1200 auf 2300 Umdrehungen/Minute erhöht. Die Reaktionszeiten betragen, gemessen ab Beginn der Vermischung der Reaktionspartner:

Startzeit	80 Sekunden,
Abbindezeit	140 Sekunden,
Schäumzeit	6 Minuten.

Die Rohdichten sind:

beim Reaktionsbeginn	440 kg/m <sup>3</sup> ,
beim Schäumende	390 kg/m <sup>3</sup> ,
nach 24 Stunden	440 kg/m <sup>3</sup> .

Beispiel 9

Man verfährt genau wie in Beispiel 8, jedoch wird die Präpolymermenge von 20 auf 30 Gewichtsteile bei gleicher Wassermenge erhöht.

Die Zeiten ab Vermischungsbeginn betragen:

Startzeit	75 Sekunden,
Abbindezeit	120 Sekunden,
Schäumzeit	5 Minuten.

Die Rohdichten sind:

beim Reaktionsbeginn	$645 \text{ kg/m}^3$ ,
beim Schäumende	$505 \text{ kg/m}^3$ ,
nach 24 Stunden	$645 \text{ kg/m}^3$ .

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyharnstoff-Schaumgelen durch Umsetzung von Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren mit Wasser als Kettenverlängerungsmittel in Wasser und/oder Alkoholen als Reaktionsmedium, dadurch gekennzeichnet, daß man als Isocyanatgruppen aufweisende Präpolymere Umsetzungsprodukte aus Hydroxylgruppen enthaltenden Polyäthern mit mehr als 40 Gew.% Äthylenoxid-Einheiten mit Polyisocyanaten im NCO/OH-Verhältnis größer als 1 verwendet.
2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von sauer oder alkalisch reagierenden Katalysatoren durchgeführt wird.

Le A 16 386

609848/0796

ORIGINAL INSPECTED